

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-322321

(P2002-322321A)

(43)公開日 平成14年11月8日(2002.11.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 08 L 23/00		C 08 L 23/00	4 J 0 0 2
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	
5/10		5/10	
5/14		5/14	
C 08 L 53/02		C 08 L 53/02	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-45722(P2002-45722)	(71)出願人	000250384 リケンテクノス株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
(22)出願日	平成14年2月22日(2002.2.22)	(72)発明者	田坂 道久 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
(31)優先権主張番号	特願2001-48012(P2001-48012)	(72)発明者	リケンテクノス株式会社内
(32)優先日	平成13年2月23日(2001.2.23)	(72)発明者	小川 智三 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	リケンテクノス株式会社内 100106596 弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 热可塑性エラストマー組成物

(57)【要約】

【課題】 押出成形性、射出成形性、単層及び多層成形品の耐ブリード性、耐熱変形性、塗装板やガラス板などのグリップ性に優れる自動車の内外装部材、建築パッキン用部材、家電パッキン用部材用熱可塑性エラストマー組成物の提供。

【解決手段】 (a)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とかなるブロック共重合体、その水素化物である水添ブロック共重合体、及びオレフィン系共重合体ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種のエラストマー100重量部、(b)非晶質ポリオレフィン0.1~250重量部、及び(c)有機過酸化物0.01~1.20重量部を含有する組成物を溶融混練して得られる熱可塑性エラストマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) (a-1) 芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とかなるブロック共重合体、(a-2) (a-1)を水素添加して得られる水添ブロック共重合体、及び(a-3)オレフィン系共重合体ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種のエラストマー100重量部、(b) 非晶質ポリオレフィン0.1～250重量部、及び(c) 有機過酸化物0.01～1.20重量部を含有する組成物を溶融混練して得られる熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 (d) 非芳香族系ゴム用軟化剤1～100重量部を更に含む請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 (e) 低比重パラフィン1～100重量部を更に含む請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 (f) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂1～100重量部を更に含む請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 (g) 無機充填剤1～200重量部を更に含む請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】 (h) エステル系架橋助剤1～45重量部を更に含む請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形加工してなる自動車内外装部材、建築パッキン用部材又は家電パッキン用部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関し、特に、耐熱変形性、押出成形性、射出成形性、単層および多層成形品の耐ブリード性、グリップ性等に優れる熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ゴム弹性を有する軟質材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性及びリサイクルが可能な熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品、履物、雑貨等の分野で多用されている。

【0003】熱可塑性エラストマーの中でも、芳香族ビニル化合物・共役ジエン化合物のブロック共重合体であるスチレン-ブタジエンブロックポリマー(SBS)やスチレン-イソブレンブロックポリマー(SIS)などのポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弹性を有し、かつ、これらより得

られる熱可塑性エラストマー組成物は加工性に優れており、加硫ゴムの代替品として広く使用されている。

【0004】また、これらのエラストマー中のスチレンと共にジエンのブロック共重合体の分子内二重結合を水素添加したエラストマー組成物は、耐熱老化性(熱安定性)および耐候性を向上させたエラストマーとして、さらに広く多用されている。

【0005】しかしながら、これらの水素添加ブロック共重合体を用いた熱可塑性エラストマー組成物は、未だゴム的特性、例えば、耐油性、加熱加圧変形率(圧縮永久歪み)や高温時のゴム弹性に問題があり、この点を改良するものとして、上記ブロック共重合体の水素添加誘導体を含む組成物を架橋させて得られる架橋体が提案されている(例えば、特開昭59-6236号公報、特開昭63-57662号公報、特公平3-49927号公報、特公平3-11291号公報及び特公平6-13628号公報)。

【0006】また、上記公報に開示されている水添ブロック共重合体の架橋組成物は、高温時、特に100℃における圧縮永久歪みが未だに不十分であり、機械強度が低下しやすいという問題があり、従来加硫ゴム用途で要求されている性能レベルに到達していないのが現状である。また、押出成形では高温時の溶融張力が低いために形状保持性が悪化し、射出成形では成形サイクルが長くなるなど、成形加工面の問題点も多い。

【0007】さらに、上記公報に開示された組成物はいずれも、ショアA硬さで40以上であり、軟化剤の添加量を増量することによって軟化させているが、かかる場合には、成形品表面にベタツキが発生したり、加熱応力下において軟化剤のブリードアウトを生じ、実用上好ましくなく、特に自動車内外装部材におけるリップと自動車ボディーとのグリップ性等に劣るという問題点を含んでいるのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑み、押出成形性、射出成形性、単層及び多層成形品の耐ブリード性、耐熱変形性、塗装板やガラス板等とのグリップ性に優れる自動車の内外装部材、建築パッキン用部材、家電パッキン用部材用熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく銳意研究を重ねた結果、スチレン系エラストマーに非晶質ポリオレフィンを配合し、架橋処理することにより、グリップ性及び耐熱性に優れる熱可塑性エラストマーが得られることを見出し、本発明を完成了した。

【0010】すなわち、本発明の第1の発明は、(a)(a-1)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする

する重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、(a-2) (a-1) を水素添加して得られる水添ブロック共重合体、及び(a-3) オレフィン系共重合体ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種のエラストマー100重量部、(b) 非晶質ポリオレフィン0、1～250重量部、及び(c) 有機過酸化物0、0.1～1、20重量部を含有する組成物を溶融混練して得られる熱可塑性エラストマー組成物である。

【0011】また、本発明の第2の発明は、(d) 非芳香族系ゴム用軟化剤1～100重量部を更に含む第1の発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0012】また、本発明の第3の発明は、(e) 低比重パラフィン1～100重量部を更に含む第1又は2の発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0013】また、本発明の第4の発明は、(f) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂1～100重量部を更に含む第1～3のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0014】また、本発明の第5の発明は、(g) 無機充填剤1～200重量部を更に含む第1～4のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0015】また、本発明の第6の発明は、(h) エステル系架橋助剤1～45重量部を更に含む第1～5のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0016】また、本発明の第7の発明は、第1～6のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形加工してなる自動車内外装部材、建築パッキン用部材又は家電パッキン用部材である。

【0017】
【発明の実施の形態】本発明を構成する成分、製造方法、用途について以下に詳細に説明する。

【0018】1. 热可塑性エラストマー組成物の構成成分

(1) エラストマー成分 (a)

本発明で用いるエラストマー成分 (a) は、次の(a-1)、(a-2)、(a-3) の群から選ばれる少なくとも一種のエラストマーである。

【0019】(a-1) ブロック共重合体

ブロック共重合体成分 (a-1) は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体である。例えば、A-B-A、B-A-B-A、A-B-A-B-A等の構造を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を挙げることができる。

【0020】上記ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物を5～60重量%、好ましくは20～50重量%含む。

【0021】芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブ

ロックAは、好ましくは、芳香族ビニル化合物のみからなるか、または芳香族ビニル化合物50重量%以上、好ましくは70重量%以上と共に共役ジエン化合物との共重合体ブロックである。

【0022】共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、好ましくは、共役ジエン化合物のみからなるか、または、共役ジエン化合物50重量%以上、好ましくは、70重量%以上と芳香族ビニル化合物との共重合体ブロックである。

10 【0023】ブロック共重合体の数平均分子量は、好ましくは5,000～1,500,000、より好ましくは10,000～550,000、更に好ましくは100,000～400,000の範囲であり、分子量分布は10以下である。ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

【0024】また、これらの芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックA、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおいて、分子鎖中の共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物由来の単位の分布がランダム、テーパード（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加又は減少するもの）、一部ブロック状又はこれらの任意の組合せでなっていてもよい。芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックA又は共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBがそれぞれ2個以上ある場合には、各重合体ブロックはそれぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

【0025】ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレン等のうちから1種又は2種以上を選択でき、なかでもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等のうちから1種又は2種以上が選ばれ、なかでもブタジエン、イソブレン及びこれらの組合せが好ましい。

【0026】上記ブロック共重合体の具体例としては、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体（SBS）、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体（SIS）等40) が挙げられる。

【0027】これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒又はチーグラー型触媒を用い、不活性媒体中でブロック重合させて得ることができる。

【0028】(a-2) 水添ブロック共重合体
水添ブロック共重合体成分 (a-2) は、(a-1) の水素添加物であり、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物

を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個となるプロック共重合体の水素添加物である。

【0029】成分(a-1)の水素添加物にあって、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおいて、その水素添加率は任意であるが、好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上、更に好ましくは60%以上である。また、そのミクロ構造は、任意であり、例えば、ポリブタジエンブロックにおいては、1、2-ミクロ構造が好ましくは20～50重量%、特に好ましくは25～45重量%である。また、1、2-結合を選択的に水素添加した物であっても良い。ポリソアレンブロックにおいてはイソアレンの好ましくは70～100重量%が1、4-ミクロ構造を有し、かつイソアレンに由来する脂肪族二重結合の好ましくは少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。

【0030】用途により水素添加したブロック共重合体を使用する場合には、好ましくは上記水添物を用途に合わせて適宜使用することが出来る。

【0031】(a-2)成分の水添ブロック共重合体の具体例としては、スチレン-エチレン、ブテン-スチレン共重合体(SEBS)、スチレン-エチレン、ブリエン-スチレン共重合体(SEPS)、スチレン-エチレン、エチレン、ブリエン-スチレン共重合体(SEEPS; すなわち、スチレン-ブタジエン・イソアレン-スチレン共重合体の水素添加物)、スチレン-ブタジエン・ブチレン-スチレン共重合体(部分水流スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、SBBS)等を挙げることができる。

【0032】(a-3)オレフィン系共重合体ゴム
オレフィン系共重合体ゴム成分(a-3)は、エチレン、ブリエン、1-ブテン、1-ペンテン等のα-オレフィンが共重合してなるエラストマーあるいはこれらと非共役ジエンとが共重合してなるオレフィン系共重合体ゴムが挙げられる。

【0033】非共役ジエンとしては、ジシクロヘンタジエン、1、4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。

【0034】このようなオレフィン系共重合体ゴムとしては、具体的には、エチレン-ブリエン共重合体ゴム、エチレン-ブリエン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-ブリエン-1-ブテン共重合体ゴム等が挙げられる。

【0035】(2)非晶質ポリオレフィン成分(b)
本発明で用いる非晶質ポリオレフィン成分(b)は、190°Cにおける溶融粘度が25.0～50.000mPa·s、好ましくは10.000～25.000mPa·sのブリエンを主成分とする非晶質共重合体からなり、X線回折により測定した結晶化度が50%以下、好

ましくは20%以下である比較的低分子量の重合体である。また、該非晶質ポリオレフィンのガラス転移温度は-33～-23°Cが好ましく、軟化点は120～135°Cが好ましい。

【0036】非晶質ポリオレフィンの具体例としては、非晶質単独重合体のアクリチックポリブリエン、ブリエンを主体とする他のα-オレフィン(例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキサン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等)10との非晶質共重合体等を挙げることができる。これらの非晶質ポリオレフィンのうち、アクリチックポリブリエン、ブリエン-エチレン非晶質共重合体、ブリエン-1-ブテン非晶質共重合体が好ましい。前記非晶質ポリオレフィンは、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよいが、ブロック共重合体の場合、ブリエン単位の結合様式はアクリチック構造である必要がある。また、非晶質共重合体がブリエンとエチレンとの共重合体である場合、該ブリエン単位の含有量は、50モル%以上が好ましく、特に60～100モル%が好ましい。非晶質ポリオレフィンのうち、アクリチックポリブリエンは、結晶性ポリブリエンの製造過程で副生成物として得ることができる。

【0037】非晶質ポリオレフィン成分(b)は、添加することにより、エラストマー組成物成形品の摩擦係数、特に静摩擦係数を向上させる機能を果たし、塗装板やガラス板とのグリップ性を改良することができる。

【0038】成分(b)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、0.1～250重量部であり、好ましくは30～100重量部である。配合量が0.1重量部20未満では、得られるエラストマー組成物のグリップ性が失われる。250重量部を超えると、得られるエラストマー組成物から軟化剤がブリードアウトしやすく、剥離や変形及びフローマークが成形品に生じ易くなる。

【0039】(3)有機過酸化物成分(c)
本発明で用いる有機過酸化物成分(c)は、ラジカルを発生せしめ、そのラジカルを連鎖的に反応させて、成分(a)を架橋せしめる働きをする。また、同時に、必要に応じて配合する成分(d)を分解して溶融混練時の組成物の流动性をコントロールしてゴム成分の分散を良好40にせしめる。成分(c)としては、例えば、ジキミルバーオキシド、ジ-tert-ブチルバーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジー(tert-ブチルバーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジー(tert-ブチルバーオキシ)ヘキサン-3,1,3-ビス(tert-ブチルバーオキシ)ヘキサン-3,1,3-ビス(tert-ブチルバーオキシ)ヘキサン-3,1,3-ビス(tert-ブチルバーオキシ)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルバーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルバーオキシ)バレート、ベンゾイルバーオキシド、p-クロロベンゾイルバーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルバーオキシ

d、tert-ブチルバーオキシベンゾエート、tert-ブチルバーオキシソプロビルカーボネート、ジアセチルバーオキシド、ラウロイルバーオキシド、tert-ブチルクミルバーオキシド等を挙げることができる。これらのうちで、臭気性、着色性、スコーチ安全性の観点から、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルバーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルバーオキシ) ヘキシン-3が特に好ましい。

【0040】成分(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、0.01~1.20重量部、好ましくは0.05~1.0重量部である。配合量が0.01重量部未満では、架橋を十分達成できず、得られるエラストマーの耐熱性、機械的強度が低い。一方、1.20重量部を超えると、成形性が悪くなる。

【0041】また、後述の非芳香族系ゴム用軟化剤成分(d)が共存する場合、上記の配合量の範囲内において、成分(c)の配合量は、成分(d)100重量部に対して、0.1~2.0重量部であるのが好ましい。成分(c)をこの範囲にすることにより、成分(d)のオイルの移行やブリードを抑える効果を大きくすることができます。

【0042】(4) 非芳香族系ゴム用軟化剤成分(d)
本発明のエラストマー組成物においては、必要に応じて、非芳香族系ゴム用軟化剤成分(d)を配合することができます。成分(d)としては、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を挙げができる。ゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組み合った混合物であって、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものはパラフィン系、ナフテン環炭素数が30~40%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区別されている。

【0043】本発明の成分(d)として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は、区分でパラフィン系およびナフテン系のものである。芳香族系の軟化剤は、その使用により成分(a)が可溶となり、架橋反応を阻害し、得られる組成物の物性の向上が困難ないでの好ましくない。本発明の成分(d)としては、パラフィン系のものが好ましく、更にパラフィン系の中でも芳香族環成分の少ないものが特に適している。また、液状もしくは低分子量の合成軟化剤としては、ポリブテン、水素添加ポリブテン、低分子量ポリイソブチレン等が挙げられる。

【0044】これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8°Cにおける動的粘度が20~50,000 cSt、100°Cにおける動的粘度が5~1,500 cSt、流动点が-10~-15°C、引火点(COC)が170~300°Cを示すのが好ましい。さらに、重量平均分子量が100~2,000のものが好ましい。

【0045】成分(d)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1~100重量部が好ましく、より好ましくは5~60重量部である。配合量が100重量部を超えると、得られるエラストマー組成物から軟化剤がブリードアウトしやすく、剥離や変形及びフローマークが成形品に生じ易くなる。

【0046】(5) 低比重パラフィン成分(e)

本発明のエラストマー組成物には、必要に応じて、低比重パラフィン成分(e)を配合することができる。成分(e)は、組成物から軟化剤のブリードアウトを防止する効果を発揮する。成分(e)としては、比重0.8以下の流動パラフィンが挙げられ、市販品としては、三光化学(株)製のネオチオゾール(商標)等が挙げられる。

【0047】成分(e)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1~100重量部が好ましくは、より好ましくは3~50重量部である。100重量部を超えると、得られるエラストマー組成物の機械的強度の低下が著しく、加工時の発生ガスが顕著になるとともに、得られた製品のグリップ性が失われる。

【0048】(6) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂成分(f)

本発明のエラストマー組成物においては、必要に応じて、パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂成分(f)を配合することができる。成分(f)は、得られるエラストマー組成物のゴム分散を良好にし、かつ成形品の外観を良好にすると共に、硬度及び収縮率の調整に効果を有するものである。該成分は、パーオキシドの存在下に加熱処理することによって熱分解して分子量を減じ、溶融時の流动性が増大するオレフィン系の重合体又は共重合体であり、例えば、アイソタクチックポリプロピレンやプロピレンと他のα-オレフィン、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペントエン、1-オクテンなどとの共重合体を挙げることができる。

【0049】上記オレフィン系共重合体のホモ重合部分のDSC測定による融点は、好ましくは、Tmが150~167°C、△Hmが25~83 mJ/mgの範囲のものである。結晶化度はDSC測定のTm、△Hmから推定することができる。Tm、△Hmが上記の範囲外では、得られるエラストマー組成物の耐油性や100°C以上におけるゴム弾性が改良されない。

【0050】また、成分(f)のメルトフローレート(MFR、ASTM D-1238、L条件、230°C)は、好ましくは0.1~200 g/10分、更に好ましくは0.5~100 g/10分である。MFRが0.1 g/10分未満では、得られるエラストマー組成物の成形性が悪化し、200 g/10分を超えると、得られるエラストマー組成物の機械的強度が低下する。

【0051】成分(f)の配合量は、配合する場合は、

成分(a)100重量部に対して、1~100重量部が好ましく、より好ましくは3~40重量部である。100重量部を超えると、得られるエラストマー組成物の成形性が悪化し、剥離や変形及びフローマークが成形品に生じ易くなり、エラストマー組成物の硬度が高くなり過ぎ柔軟性が失われてゴム的感触の製品が得られず、従つて、例えば、自動車の外装部材のリップとして用いた場合、自動車ボディーとのグリップ性が悪化する。

【0052】(7) 無機充填剤成分(g)

本発明のエラストマー組成物においては、必要に応じて、無機充填剤成分(g)を配合することができる。成分(g)は、エラストマー組成物から得られる成形品の圧縮永久歪みなど一部の物性を改良する効果のほかに、增量による経済上の利点を有する。成分(g)としては、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、珪藻土、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、マイカ、クレー、酸化チタン、カーボンブラック、ガラス纖維、中空ガラスパールーン、炭素纖維、チタン酸カルシウム纖維、天然けい酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)等が挙げられる。これらのうち、炭酸カルシウム、タルクが特に好ましい。

【0053】成分(g)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1~200重量部が好ましく、より好ましくは3~100重量部である。200重量部を超えると、得られるエラストマー組成物の機械的強度の低下が著しく、かつ、硬度が高くなつて柔軟性が失われ、ゴム的感触の製品が得られなくなる。

【0054】(8) エステル系架橋助剤成分(h)

本発明のエラストマー組成物においては、必要に応じて、エステル系架橋助剤成分(h)を用いることができる。成分(h)は、本発明のエラストマー組成物の上記の(c)有機過酸化物による架橋処理に際して配合することができ、これにより均一、かつ、効率的な架橋反応を行うことができる。また、多量に配合することにより、非芳香族系ゴム用軟化剤、特に、低分子量パラフィン系オイル等を適度に架橋し、エラストマー組成物からのブリードアウトを抑制することができる。

【0055】成分(h)の具体例としては、例えば、トリアリルシアヌレート、エチレンジリコールジメタクリレート、ジエチレンジリコールジメタクリレート、トリエチレンジリコールジメタクリレート、テトラエチレンジリコールジメタクリレート、エチレンジリコールの繰り返し数が9~14のポリエチレンジリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、アリルメタクリレート、2-メチル-1,8-オクタンジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレートのような多官能性メタクリレート化合物、ポリエチレンジリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレンジリコールジアクリ

レートのような多官能性アクリレート化合物、ビニルブチラート又はビニルステアレートのような多官能性ビニル化合物を挙げることができる。これらは単独あるいは2種類以上を組み合わせても良い。これらの架橋助剤のうち、トリエチレンジリコールジメタクリレート、テトラエチレンジリコールジメタクリレートが特に好ましい。

【0056】成分(h)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1~45重量部が好ましく、より好ましくは3~20重量部である。45重量部を超えると、自己重合性により架橋の度合が低下して効果が得られなくなる。

【0057】また、成分(h)と成分(d)が共存する場合、上記の配合量の範囲内において、成分(h)の配合量は、成分(d)100重量部に対して、0.5~100重量部であるのが好ましい。成分(h)をこの範囲にすることにより、成分(d)のオイルの移行やブリードを抑える効果を大きくすることができる。

【0058】(9) その他の成分

20 なお、本発明のエラストマー組成物は、上記の成分の他に、さらに必要に応じて、各種のブロッキング防止剤、シール性改良剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、結晶核剤、着色剤等を含有することも可能である。ここで、酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4,4-ジヒドロキシジフェニル、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等のフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等が挙げられる。このうちフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤が特に好ましい。酸化防止剤は、上記の成分(a)~(h)の合計100重量部に対して、0~3.0重量部が好ましく、特に好ましくは0.1~1.0重量部である。

【0059】2. 熱可塑性エラストマー組成物の製造
本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記成分(a)~(c)、又は必要に応じて成分(d)~(h)等を加えて、各成分を同時にあるいは任意の順に加えて40 溶融混練することにより製造することができる。

【0060】溶融混練の方法は、特に制限ではなく、通常公知の方法を使用し得る。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、バンパリーミキサー又は各種のニーダー等を使用し得る。例えば、適度なL/Dの二軸押出機、バンパリーミキサー、加圧ニーダー等を用いることにより、上記操作を連続して行うこともできる。ここで、溶融混練の温度は、好ましくは160~220°Cである。

【0061】3. 热可塑性エラストマー組成物の用途
本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、多層射出成形性、多層押出成形性、耐熱変形性、塗装板やガラス板と

のグリップ性に優れるため、自動車の内外装部材、建築パッキン用部材、家電パッキン用部材等の材料として用いることができ、該部材と金属、ガラスとのグリップ性を改良することができる。

【0062】

【実施例】本発明を以下の実施例、比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、本発明で用いた物性の測定法及び試料を以下に示す。

【0063】1. 物性測定方法

(1) 硬度: JIS K 6253に準拠し、試験片は6.3mm厚プレシートを用いた。

【0064】(2) 引張強さ: JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm厚プレシートを、3号ダンベル型試験片に打ち抜いて使用した。引張速度は500mm/minとした。(室温及び100°Cで測定した。)

【0065】(3) 100%伸び応力: JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm厚プレシートを、3号ダンベル型試験片に打ち抜いて使用した。引張速度は500mm/minとした。

【0066】(4) 破断伸び: JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm厚プレシートを、3号ダンベル型試験片に打ち抜いて使用した。引張速度は500mm/minとした。

【0067】(5) 静摩擦係数: HEIDON社製学振式摩耗試験機(HEIDON-14DK:新東科学)を用いてSUSボール压子を摩耗治具にセットし、さらに押出成形シート表面に摩耗治具のせ、垂直荷重200g、移動速度200mm/min、移動距離50mmにて測定を行った。

【0068】(6) グリップ性評価試験: 塗装板またはガラス板の上に、垂直荷重200g/cm²にて、押出成形シートをのせ、引張試験機を用いて、引張速度10mm/minで引張り、動き始める応力の測定を行った。

【0069】(7) 圧縮永久歪み(CS%): JIS K 6262に準拠し、試験片は6.3mm厚プレシートを使用した。100°C×22時間、25%変形の条件にて測定した。

【0070】(8) 押出成形性: 50mm×1mmのシートを押出成形し、ドローダウン性、表面外観や形状を観察し、次の基準で評価した。

○: 良い

×: 悪い

【0071】(9) 射出成形性: 130mm×130mm×2mmのシートを射出成形し、その外観を目視により観察し、フローマーク、ヒケ発生の有無を次の基準で評価した。

○: 良い

×: 悪い

【0072】(10) 耐ブリード性: 折り曲げてクリップで固定した押出シートを室温と110°Cの雰囲気で168時間放置し、低分子量物のブリード及びブルーミングの有無を目視により観察し、次の基準で評価した。

○: 良い

×: 悪い

【0073】2. 実施例及び比較例において用いた試料

(1) SBSブロック共重合体成分(a-1): VECTOR2518(商標; DEXCO POLYMERS社製)

(2) 水添ブロック共重合体成分(a-2): セブトン4077(商標; クラレ株式会社製)、ステレン含有量: 30重量%、イソブレン含有量: 70重量%、数平均分子量: 260,000、重量平均分子量: 320,000、分子量分布: 1.23、水素添加率: 90%以上

(3) オレフィン共重合体ゴム成分(a-3): エチレン-プロピレン共重合体(EPR); エヌブレンWO741(住友化学工業株式会社製)、エチレン-ブテン共重合体(EBR); エヌブレンN0441(住友化学工業株式会社製)

(4) 非晶質ポリオレフィン(APE)成分(b): E-1200(商標; Eastman Chemical社製)、190°Cにおける溶融粘度: 20,000(mPa·s)のプロピレン-エチレン共重合体

(5) 有機過酸化物成分(c): パーヘキサ25B(商標; 日本油脂株式会社製)

(6) 軟化剤成分(d): ダイアナプロセスオイル PW-90(商標; 出光興産株式会社製)

30 (7) 低比重パラフィン成分(e): ネオチオゾール(商標; 三光化学株式会社製)、比重0.761
(8) パーオキサイド分解型ポリプロピレン成分(f): PP-BC8(商標; 日本ボリケム株式会社製)、結晶化度: Tm 166°C、△Hm 82 mJ/mg、MFR 1.8 g/10分

(9) 炭酸カルシウム成分(g): NS400(商標; 三共精粉株式会社製)

(10) 架橋助剤成分(h): NKエステル3G(商標; 新中村化学株式会社製)

40 (11) ヒンダードフェノール/フォスファイト/ラクトン系複合酸化防止剤成分(i): HP2215(商標; チバベシャリティケミカルズ社製)

【0074】実施例1~6、較例1~4

表1及び表2に示す量の各成分を用い、L/Dが4.7の二軸押出機に投入して、混練温度180°C、スクリュー回転数350 rpmで溶融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表1及び表2に示す。

【表1】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	
成 分 組 成	成分 (a-1) SBS	重量部	100	0	0	0	35	35
	成分 (a-2) SEPS	重量部	0	0	0	100	20	20
	成分 (a-3) EPR	重量部	0	100	0	0	0	0
	成分 (a-3) EBR	重量部	0	0	100	0	45	45
	成分 (b) APE	重量部	60	60	60	60	35	35
	成分 (c) Peroxide	重量部	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	成分 (d) PW90	重量部	0	0	0	0	35	17.5
	成分 (e) NEOTIOZOL	重量部	0	0	0	0	0	17.5
	成分 (f) PP	重量部	0	0	0	0	20	20
	成分 (g) CaCO ₃	重量部	0	0	0	0	55	55
評 価 結 果	成分 (h) NK Ester	重量部	0	0	0	0	7	7
	成分 (i) Antioxidant	重量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	比重		0.98	0.9	0.9	0.9	1.05	1.03
	硬度		45	49	46	48	56	56
	引張強さ (室温)	MPa	3.4	6.5	6.0	5.0	3.3	5.1
	引張強さ (100°C)	MPa	0.3	1	1.1	0.8	0.3	1
	100%応力	MPa	1.1	2.1	2.0	1.8	1.2	1.8
	破断伸び	%	860	850	850	900	880	880
	静摩擦係数	-	2	2.1	2.0	1.8	1.2	1.8
	グリップ性	g	300K	300K	300K	240	220	230
評 価 結 果	圧縮永久歪み(100°C, 22hr)	%	-	-	-	55	60	-
	押出成形性	-	○	○	○	○	○	○
	射出成形性	-	○	○	○	○	○	○
	耐ブリード性	-	-	-	-	○	○	○

【0076】

* * 【表2】

		比較例				
		1	2	3	4	
成 分 組 成	成分 (a-1) SBS	重量部	35	35	35	35
	成分 (a-2) SEPS	重量部	20	20	20	20
	成分 (a-3) EPR	重量部	0	0	0	0
	成分 (a-3) EBR	重量部	45	45	45	45
	成分 (b) APE	重量部	0	270	35	35
	成分 (c) Peroxide	重量部	0.25	0.25	0	1.25
	成分 (d) PW90	重量部	17.5	17.5	17.5	17.5
	成分 (e) NEOTIOZOL	重量部	17.5	17.5	17.5	17.5
	成分 (f) PP	重量部	20	20	20	20
	成分 (g) CaCO ₃	重量部	55	55	55	55
評 価 結 果	成分 (h) NK Ester	重量部	7	7	7	7
	成分 (i) Antioxidant	重量部	0.3	0.3	0.3	0.3
	比重		1.06	1.03	1.05	1.05
	硬度		63	48	54	58
	引張強さ (室温)	MPa	6.3	3.1	5.9	5.3
	引張強さ (100°C)	MPa	1.3	0.18	0.18	1.3
	100%応力	MPa	2.1	1	1.5	2
評 価 結 果	破断伸び	%	750	900	880	760
	静摩擦係数	-	0.7	2.1	1.6	0.9
	グリップ性	g	50	300K	300K	60
	圧縮永久歪み(100°C, 22hr)	%	-	-	-	55
	押出成形性	-	○	×	×	×
	射出成形性	-	○	×	×	×
	耐ブリード性	-	○	×	×	○

【0077】表1及び表2より明らかのように、実施例1～6は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物である。任意成分である成分 (d) ～ (h) の有無にかかわらず、いずれの熱可塑性エラストマー組成物も良好な性状を示した。また、成分 (a-2) のセブトン4077の一部、又は全部をタフテックP JT-90 (旭化成社製 スチレン-ブタジエン-ブチレン-スチレン共重合体、S B B S、スチレン含有量：30重量%、重量平均分子量 (Mw) : 110,000、数平均分子量 (Mn) : 99,000、分子量分布：1.11) に置換しても同様に良好な結果が得られた。

【0078】一方、比較例1及び2は、成分 (b) の配合量を本発明の範囲外にしたものである。成分 (b) が少ないと、静摩擦係数は低くなり、グリップ性が損なわれる。成分 (b) が多いと、成形性が損なわれる。比較例3及び4は、成分 (c) の配合量を本発明の範囲外に

したものである。成分(c)が少ないと、架橋が十分に行われず、耐熱性、成形性が十分でなく、成分(c)が多いと、架橋が進み過ぎて、グリップ性が損なわれる。

【0079】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー組成物

は、押出成形性、射出成形性、単層および多層成形品の耐ブリード性、耐熱変形性、塗装板やガラス板等とのグリップ性に優れる自動車の内外装部材、建築パッキン用部材、家電パッキン用部材に使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08L 91/00

識別記号

F I

テマコト¹ (参考)

C08L 91/00

F ターム(参考) 4J002 AE05Y AE05Z BB01X BB05W
 BB05X BB12U BB12W BB15W
 BB15X BB17X BLO0X BP01X
 DA017 DA037 DD037 DE077
 DE137 DE187 DE237 DG047
 DJ007 DJ017 DJ037 DJ047
 DJ057 DL007 EK036 EK046
 EK056 EK086 FA047 FA107
 FD017 FD146 GN00